

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-313066

(P2001-313066A)

(43) 公開日 平成13年11月9日 (2001.11.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 10/28		H 0 1 M 10/28	Z 5 H 0 2 1
2/16		2/16	P 5 H 0 2 3
2/36	1 0 1	2/36	1 0 1 Z 5 H 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-127377 (P2000-127377)

(22) 出願日 平成12年4月27日 (2000.4.27)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 児守 克典

静岡県湖西市境宿555番地 パナソニック

E V エナジー株式会社内

(74) 代理人 100095555

弁理士 池内 寛幸 (外5名)

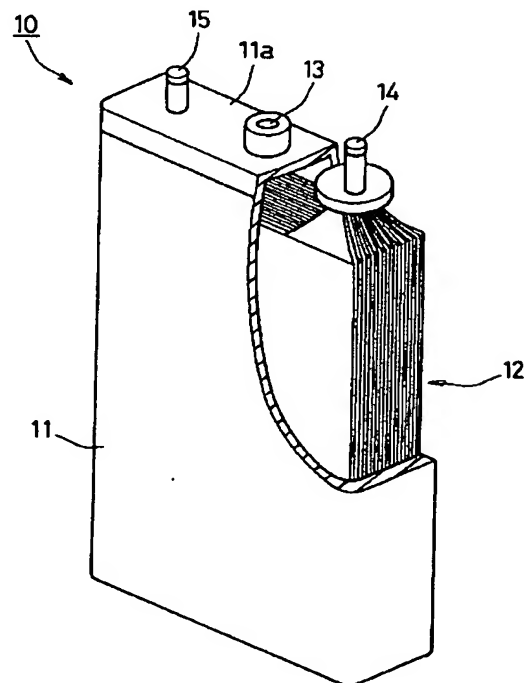
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電サイクル後も自己放電特性が良好なアルカリ蓄電池を提供する。

【解決手段】 ケース11と、ケース11内に封入された電極群12とを備え、電極群12に含まれるセパレータは、少なくとも電池組立時において 15 mg/cm^2 以上の電解液を保持している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケースと、前記ケース内に配置された正極、負極、セパレータおよび電解液とを備えるアルカリ蓄電池であって、少なくとも電池組立時において前記セパレータに保持されている前記電解液の量が 15 mg/cm^2 以上であることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項2】 ケースと、前記ケース内に配置された正極、負極、セパレータおよび電解液とを備えるアルカリ蓄電池であって、少なくとも電池組立時において前記セパレータの総面積 $X (\text{cm}^2)$ と前記電解液の量 $Y (\text{mg})$ とが、 $Y/X \geq 20$ の関係を満たすことを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項3】 前記セパレータはスルホン化されたポリプロピレンからなり、前記セパレータ中の硫黄原子と炭素原子とが、 $(\text{硫黄の原子数}) / (\text{炭素の原子数}) = A$ (ただし、 $2.0 \times 10^{-3} \leq A \leq 5.5 \times 10^{-3}$) の関係を満たす請求項1または2に記載のアルカリ蓄電池。

【請求項4】 前記電解液が真空注液法によって注液される請求項1または2に記載のアルカリ蓄電池。

【請求項5】 前記セパレータの比表面積が $0.6 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内である請求項1ないし4のいずれかに記載のアルカリ蓄電池。

【請求項6】 前記セパレータは、水銀ポロシメータによって $0.1 \mu\text{m} \sim 360 \mu\text{m}$ の範囲で細孔の測定をしたときに、体積基準のメディアン細孔直径が $30 \mu\text{m}$ 以下である請求項1ないし4のいずれかに記載のアルカリ蓄電池。

【請求項7】 前記セパレータの目付重量が $60 \text{ g/m}^2 \sim 85 \text{ g/m}^2$ の範囲内である請求項1ないし4のいずれかに記載のアルカリ蓄電池。

【請求項8】 ケースと、前記ケース内に配置された正極、負極、セパレータおよび電解液とを備えるアルカリ蓄電池であって、前記セパレータの表面にマンガンを含む化合物が析出していることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項9】 前記負極は水素吸蔵合金を含み、前記水素吸蔵合金は、ミッシュメタルとマンガンとを $1:B$ (ただし、 $0.2 \leq B \leq 0.5$ である) の組成比で含む請求項8に記載のアルカリ蓄電池。

【請求項10】 前記電解液は、マンガンイオンを含む請求項8に記載のアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルカリ蓄電池に関し、特にたとえば水素吸蔵合金を用いたニッケル水素二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、アルカリ蓄電池は、ポータブル機

器や携帯機器などの電源として、また電気自動車やハイブリッド電気自動車などの電源として注目されており、高性能化が要請されている。特に、水酸化ニッケルを主体とした活物質からなる正極と、水素吸蔵合金を主材料とした負極とを備えるニッケル水素二次電池は、エネルギー密度が高く、信頼性に優れた二次電池として急速に普及している。

【0003】 上記ニッケル水素二次電池では、正極活物質の導電性を高めるため、正極にコバルトなどが添加されている。また、負極活物質には、一般に、コバルトを含む水素吸蔵合金が用いられている。そして、正極と負極とは、不織布からなるセパレータで絶縁されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記ニッケル水素二次電池では、充放電サイクルを繰り返すと自己放電特性が悪くなるという問題があった。本発明者らが検討したところ、正極および負極から溶出した金属イオンがセパレータ上に析出して導電パスを形成し、これが自己放電特性悪化の一因となっているという事実を新たに見出した。さらに、この現象を詳細に検討した結果、(1) セパレータが十分な電解液を保持している間は、電解液に溶出したコバルトなどの金属イオンが正極上に析出するのに対し、(2) セパレータが保持する電解液が減少すると電解液に溶出した金属イオンがセパレータ上に析出しやすくなることがわかった。したがって、多数回充放電サイクルを繰り返したときに自己放電特性が悪くなるのは、セパレータが保持する電解液が減少してセパレータ上に導電パスが形成されるためであると考えられる。

【0005】 上記新たな知見に基づき、本発明は、充放電サイクル後も自己放電特性が良好なアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明の第1のアルカリ蓄電池は、ケースと、前記ケース内に配置された正極、負極、セパレータおよび電解液とを備えるアルカリ蓄電池であって、少なくとも電池組立時（電池組立後、電解液がセパレータになじんでから活性化前までの期間をいう）においてセパレータに保持されている電解液の量が 15 mg/cm^2 以上（すなわち、セパレータ 1 cm^2 あたり 15 mg 以上）であることを特徴とする。上記第1のアルカリ蓄電池では、セパレータに保持されている電解液の量が多いため、充放電サイクルを繰り返しても、セパレータが液がれすることがない。したがって、上記第1のアルカリ蓄電池によれば、セパレータの表面に導電性物質が析出することを防止できるため、充放電サイクル後も自己放電特性が良好なアルカリ蓄電池が得られる。

【0007】 また、本発明の第2のアルカリ蓄電池は、ケースと、前記ケース内に配置された正極、負極、セパ

レータおよび電解液とを備えるアルカリ蓄電池であって、少なくとも電池組立時においてセパレータの総面積 X (cm^2)と電解液の量 Y (mg)とが、 $Y/X \geq 20$ の関係を満たすことを特徴とする。上記第2のアルカリ蓄電池では、電解液の量が多いため、充放電サイクルを繰り返しても、セパレータが液がれることがない。したがって、上記第2のアルカリ蓄電池によれば、充放電サイクル後も自己放電特性が良好なアルカリ蓄電池が得られる。

【0008】上記第1および第2のアルカリ蓄電池では、セパレータはスルホン化されたポリプロピレンからなり、セパレータ中の硫黄原子と炭素原子とが、(硫黄の原子数)/(炭素の原子数) $=A$ (ただし、 $2.0 \times 10^{-3} \leq A \leq 5.5 \times 10^{-3}$)の関係を満たすことが好ましい。上記構成によれば、セパレータの保液性が特に高くなるため、充放電サイクル後の自己放電特性が特に良好なアルカリ蓄電池が得られる。

【0009】上記第1および第2のアルカリ蓄電池では、電解液が真空注液法によって注液されることが好ましい。上記構成によれば、セパレータの保液量が大きくなり、また、セパレータに電解液が均質に保持されるため、自己放電特性が特に良好なアルカリ蓄電池が得られる。なお、真空注液法は、(1)電池に電解液を注液する際に、あらかじめ電池ケース(電槽)内を真空にしてセパレータの繊維間の空気を追い出した状態で電解液を注液する方法と、(2)電池ケース(電槽)内に電解液を注液したのち、電池ケースがおかれた環境を真空にすることによってセパレータの繊維間などに存在する空気を追い出し、環境を大気開放したときに電解液をセパレータに十分にしみこませる方法とを含む。

【0010】上記第1および第2のアルカリ蓄電池では、セパレータの比表面積が $0.6 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内であることが好ましい。

【0011】また、上記第1および第2のアルカリ蓄電池では、セパレータが、水銀ポロシメータによって $0.1 \mu\text{m} \sim 360 \mu\text{m}$ の範囲で細孔の測定をしたときに、体積基準のメディア細孔直径が $30 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、上記第1および第2のアルカリ蓄電池では、セパレータの目付重量が $60 \text{ g}/\text{m}^2 \sim 85 \text{ g}/\text{m}^2$ の範囲内であることが好ましい。上記構成によれば、セパレータの繊維によって形成される正極と負極との間のパスが長くなるため、導電性析出物によって正極から負極まで連続した導電パスが形成されることを防止できる。

【0012】また、本発明の第3のアルカリ蓄電池は、ケースと、前記ケース内に配置された正極、負極、セパレータおよび電解液とを備えるアルカリ蓄電池であって、セパレータの表面にマンガンを含む化合物が析出していることを特徴とする。上記第3のアルカリ蓄電池では、セパレータの表面に、コバルトが析出する際、コバ

ルトがマンガンと化合することによって導電性が低い析出物となるため、充放電サイクル後も自己放電特性が良好なアルカリ蓄電池が得られる。

【0013】上記第3のアルカリ蓄電池では、負極は主構成材として水素吸蔵合金を含み、水素吸蔵合金は、ミッシュメタルとマンガンとを $1:B$ (ただし、 $0.2 \leq B \leq 0.5$ である)の組成比で含むことが好ましい。上記構成によれば、セパレータの表面にオキシ水酸化コバルトなどの導電性が高い物質が析出することを防止できるため、充放電サイクル後の自己放電特性が特に良好なアルカリ蓄電池が得られる。

【0014】上記第3のアルカリ蓄電池では、電解液は、マンガンイオンを含むことが好ましい。上記構成によれば、セパレータの表面にオキシ水酸化コバルトなどの導電性が高い物質が析出することを防止できるため、充放電サイクル後の自己放電特性が特に良好なアルカリ蓄電池が得られる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

【0016】(実施形態1)実施形態1では、本発明のアルカリ蓄電池について、角形の場合の一例を説明する。実施形態1のアルカリ蓄電池10について、一例の一部分斜視図を図1に示す。

【0017】図1を参照して、アルカリ蓄電池10は、蓋11aを備えるケース11と、ケース11内に配置された電極群12および電解液(図示せず)と、蓋11aに配置された安全弁13と、正極端子14および負極端子15とを備える。

【0018】電極群12を蓋11aと平行な方向に切断したときの断面図を図2に示す。図2を参照して、電極群12は、袋状のセパレータ12a(ハッチングは省略する)と正極12bと負極12cとを備える。そして、セパレータ12aに挿入された複数の正極12bと、負極12cとが交互に積層されている。

【0019】電極群12中の正極12bは、活物質支持体と、活物質支持体に支持された正極活物質とを備える。活物質支持体は、集電体としても機能し、たとえば、発泡ニッケルなどの金属多孔体や、パンチングメタルなどを用いることができる。正極活物質には、たとえば、水酸化ニッケルとコバルトとを含む活物質を用いることができる。

【0020】アルカリ蓄電池10の電解液には、アルカリ蓄電池に一般的に用いられている電解液を使用できる。具体的には、たとえば、 KOH を含む比重 $1.2 \sim 1.4$ のアルカリ水溶液を用いることができる。

【0021】アルカリ蓄電池10は、セパレータ 1 cm^2 あたり、 20 mg 以上の電解液を含むことが好ましく、 25 mg 以上の電解液を含むことがより好ましい。アルカリ蓄電池10では、真空注液法を用いることによ

10

20

30

40

50

って、セパレータの電解液保持量を高くでき、また、セパレータに電解液を略均一に保持させることができる。

【0022】セパレータ12aには、親水化処理された合成繊維からなる不織布を用いることができる。具体的には、セパレータ12aとして、スルホン化や界面活性剤の塗布などによって親水性を付与したポリオレフィン系不織布やエチレンビニルアルコール共重合体不織布などを用いることができる。中でも、セパレータ12aに、スルホン化されたポリプロピレン不織布を用いることが特に好ましく、セパレータ12a中の硫黄原子と炭素原子とが、(硫黄の原子数)/(炭素の原子数)=A(ただし、 $2.0 \times 10^{-3} \leq A \leq 5.5 \times 10^{-3}$)であることが特に好ましい。そして、セパレータ12aは、少なくとも電池組立時(電池組立後、電解液がセパレータになじんでから活性化前までの期間をいう)において 15 mg/cm^2 以上(すなわち、セパレータ 1 cm^2 あたり 15 mg 以上)の電解液を保持している。さらに、セパレータ12aは、電池組立時において、 $18 \text{ mg/cm}^2 \sim 25 \text{ mg/cm}^2$ の電解液を保持することがより好ましい。

【0023】また、セパレータ12aには、繊維が混み入ったセパレータを用いることが好ましい。このようなセパレータを用いることによって、正極から負極へのパスを長くすることができ、セパレータ上に導電性物質が析出した場合にも正極から負極へ連続した導電パスが形成されることを抑制できる。具体的には、セパレータ12aは、比表面積が $0.6 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。また、セパレータ12aは、水銀ポロシメータによって $0.1 \mu\text{m} \sim 360 \mu\text{m}$ の範囲で細孔の測定をしたときに、体積基準のメディアン細孔直径が $30 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、セパレータ12aは、目付重量が $60 \text{ g/m}^2 \sim 85 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

【0024】負極12c、ケース11および安全弁13には、アルカリ蓄電池に一般的に用いられるものを使用できる。たとえば、負極12cには、水素吸蔵合金や水酸化カドミウムなどを負極構成材として含む負極を用いることができる。

【0025】上記実施形態1のアルカリ蓄電池10では、セパレータ12aが、少なくとも電池組立時において 15 mg/cm^2 以上の電解液を保持しているため、サイクル後においても十分な電解液がセパレータに保持される。したがって、アルカリ蓄電池10では、充放電サイクル後もセパレータ12a上にオキシ水酸化コバルトなどの導電性物質が析出することを抑制できる。このため、アルカリ蓄電池10によれば、正極12bから負極12cへの導電パスが形成されることを抑制できるため、充放電サイクル後も自己放電特性が良好なアルカリ蓄電池が得られる。

【0026】(実施形態2) 実施形態2では、本発明の

アルカリ蓄電池について、角形の場合の他の一例を説明する。なお、実施形態1で説明したアルカリ蓄電池10と重複する説明は省略する。

【0027】実施形態2のアルカリ蓄電池は、少なくとも電池組立時において、セパレータ12aの総面積 $X(\text{cm}^2)$ とケース内の電解液の量 $Y(\text{mg})$ とが、 $Y/X \geq 20$ の関係を満たす。なお、セパレータに保持される電解液の量については特に限定されない。

【0028】実施形態2のアルカリ蓄電池によれば、サイクル後においても十分な電解液がセパレータに保持されるため、充放電サイクル後も自己放電特性が良好なアルカリ蓄電池が得られる。

【0029】(実施形態3) 実施形態3では、本発明のアルカリ蓄電池について、他の一例を説明する。

【0030】図3を参照して、アルカリ蓄電池20は、蓋11aを備えるケース11と、ケース11内に配置された電極群21および電解液(図示せず)と、蓋11aに配置された安全弁13と、正極端子14および負極端子15とを備える。そして、電極群21は、図2に示した電極群12と同様に、袋状のセパレータに挿入された複数の正極と、複数の負極とが交互に積層された構造を有している。ケース、セパレータおよび正極については、実施形態1で説明したものと同様であるので重複する説明は省略する。

【0031】アルカリ蓄電池20では、セパレータの表面にマンガンを含む化合物(図示せず)が析出している。

【0032】アルカリ蓄電池20の電解液は、KOHを溶解したアルカリ水溶液である。そして、この電解液は、マンガンイオンを含むことが好ましい。このようなマンガンイオンは、電解液に、金属マンガンやマンガン化合物を溶解させることによって加えることができる。

【0033】アルカリ蓄電池20の負極は、主構成材として水素吸蔵合金を含む。そして、この負極に含まれる水素吸蔵合金は、ミッシュメタル(Mm)とマンガンとを1:B(ただし、 $0.2 \leq B \leq 0.5$)の組成比で含むことが好ましい。

【0034】上記アルカリ蓄電池20では、セパレータの表面にマンガンを含む化合物が析出しており、この化合物はオキシ水酸化コバルトよりも導電性が低い。したがって、万一、正極から負極へ金属化合物からなるパスが形成されても、高導電性パスとはならないため、自己放電特性が良好なアルカリ蓄電池が得られる。

【0035】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

【0036】(実施例1) 実施例1では、スルホン化度が異なるセパレータを用いて図1に示したような角形のアルカリ蓄電池を作製した一例を説明する。

【0037】まず、コバルトを固溶した水酸化ニッケル

粒子を含む正極活物質ペーストを発泡ニッケルに充填したのち、乾燥・圧延して正極シートを作製した。そして、この正極シートを切断して正極（正極12b）を作製した。

【0038】次に、水素吸蔵合金（組成が、 $\text{MmNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$ ）を含む負極ペーストを、パンチングメタル（Fe/Niメッキ）に塗布したのち、乾燥・圧延して負極シートを作製した。そして、この負極シートを切断して負極（負極12c）を作製した。

【0039】セパレータ（セパレータ12a）には、スルホン化度が異なる複数のポリプロピレンセパレータを用いた。そして、上記セパレータを袋状にしてその中に正極を挿入し、正極が挿入された複数の袋状セパレータと複数の負極とを積層し、極板群（極板群12）を作製した。この極板群を、ケース（ケース11）に挿入した。その後、比重が1.3である水酸化カリウム水溶液中に水酸化リチウムを20g/l溶解したアルカリ電解液を20g注液したのち、安全弁を備える蓋によって、ケースを封口した。このとき、正極端子と正極、および負極端子と負極とをリードで接続した。このようにして、定格容量が6.5Ahである実施例1の角形アルカリ蓄電池を作製した。

*【0040】このように実施例1では、スルホン化度の異なるセパレータを用いて複数の電池を作製した。そして、電池組立時（電池組立後で活性化前）の電池を分解し、セパレータに保持されている電解液の量を測定した。保持されている電解液の量は、電池を分解してセパレータの重量を測定したのち、セパレータを水洗・乾燥して再度重量を測定し、その差から求めた。

10 【0041】また、各電池について、200サイクル後の自己放電率を測定した。サイクル試験は、13A（2C）で30分充電し、13A（2C）で電池電圧が1Vになるまで放電することを1サイクルとした。自己放電率の測定は、200サイクル後の電池について、（1）SOC（State Of Charge）が60%になるように充電し（放電状態から3.9Aの電流値で1h充電）、（2）45℃で1週間放置し、（3）電池電圧が1Vになるまで2Aの電流値で放電したときの放電容量Y（Ah）を測定し、（4）自己放電率（%）＝

$$(3.9 - Y) / 6.5 \times 100$$
の式で計算した。

20 【0042】セパレータのスルホン化度と、電池組立時におけるセパレータの電解液保持量および200サイクル後の自己放電率との関係を表1に示す。

【0043】

* 【表1】

	S/C ($\times 10^{-3}$)	電池組立時のセパレータの電解液保持量 (mg/cm ²)	200サイクル後の自己放電率 (%)
サンプル1-1	1.5	12	23
サンプル1-2	2.0	15	16
サンプル1-3	2.5	17	15
サンプル1-4	3.0	19	13
サンプル1-5	3.5	19	12
サンプル1-6	4.0	18	15
サンプル1-7	4.5	18	15
サンプル1-8	5.0	17	16
サンプル1-9	5.5	18	16
サンプル1-10	6.0	16	19

【0044】表1中、S/Cは、スルホン化度を示す指標であり、セパレータ中の（硫黄の原子数）／（炭素の原子数）の値を示す。表1から明らかなように、S/Cの値が $2.0 \times 10^{-3} \sim 5.5 \times 10^{-3}$ のときに自己放電特性がよいことがわかった。この中でもS/Cの値が $3.0 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-3}$ であることが特に自己放電特性がよかった。また、S/Cの値を 6.0×10^{-3} 以下にすることによって、セパレータがスルホン化しすぎて不織布が硬くなることを防止できる。また、表1から、セパレータの電解液保持量は、15mg/cm²以上が好ましいことがわかった。

【0045】（実施例2）実施例2では、電解液の注液

量を変化させて角形のアルカリ蓄電池を作製した一例について説明する。

40 【0046】実施例2のアルカリ蓄電池では、実施例1のアルカリ蓄電池と同様の正極、負極および電解液を用いた。セパレータは、S/Cの値が 3.0×10^{-3} のスルホン化セパレータ（電池中のセパレータの総面積が600cm²）を用いた。そして、電解液の注液量を変化させたときの、200サイクル後の自己放電率を測定した。自己放電率は、実施例1で説明した方法と同様の方法で測定した。測定結果を表2に示す。

【0047】

【表2】

	電解液の 注液量 (g/セル)	セパレータ1cm ² あたりの注液量 (mg)	200サイクル後 の自己放電率 (%)
サンプル2-1	8	10	32
サンプル2-2	8	12	30
サンプル2-3	10	18	25
サンプル2-4	12	20	19
サンプル2-5	15	25	17
サンプル2-6	20	33	14
サンプル2-7	25	41	14
サンプル2-8	30	50	14

【0048】表2から明らかなように、セパレータ1cm²あたりの注液量を20mg以上（好ましくは30mg以上）とすることによって、200サイクル後の自己放電率が小さいアルカリ蓄電池が得られた。

【0049】（実施例3）実施例3では、注液方法を変えて角形のアルカリ蓄電池を作製した一例について説明する。

【0050】実施例3のアルカリ蓄電池では、実施例2のアルカリ蓄電池と同様の正極、負極、セパレータおよび

電解液を用いた。そして、表3のように注液方法を変えて20gの電解液を注液してアルカリ蓄電池を作製した。そして、電解液を注液したのち、電池を分解してセパレータの電解液保持量を測定した。さらに、この電池について、200サイクル後の自己放電率を測定した。自己放電率は、実施例1で説明した方法と同様の方法によって測定した。測定結果を表3に示す。

【0051】

【表3】

	注液方法	電池組立時のセパレータの電解液保持量 (mg/cm ²)	200サイクル後の自己放電率 (%)
サンプル3-1	自然注液	7	30
サンプル3-2	遠心注液	12	18
サンプル3-3	注液後真空引き	19	15
サンプル3-4	真空後注液	19	14

【0052】表3から明らかなように、注液後真空引きまたは真空後注液することによって、セパレータを均質にぬらすことができ、セパレータ繊維に十分に電解液を浸透させることができる。

【0053】（実施例4）実施例4では、比表面積が異なるセパレータを用いて角形のアルカリ蓄電池を作製した一例について説明する。

【0054】実施例4のアルカリ蓄電池では、実施例2と同様の正極、負極、および電解液を用いた。電解液は、1セルに、20g注液した。セパレータは、比表面積が異なるスルホン化セパレータ（セパレータの総面積600cm²）を用いた。そして、実施例1と同様の方法で、アルカリ蓄電池を作製した。作製したアルカリ蓄電池について、実施例1と同様の方法で200サイクル後の自己放電率を測定した。測定結果を表4に示す。

【0055】

【表4】

	比表面積 (m ² /g)	200サイクル後の自己放電率 (%)
サンプル4-1	0.45	19
サンプル4-2	0.60	15
サンプル4-3	0.75	14
サンプル4-4	0.90	15
サンプル4-5	1.05	20

【0056】なお、各サンプルに用いたセパレータの目付重量を測定したところ、サンプル4-1では60g/m²であり、サンプル4-2～4-4では65g/m²～80g/m²であり、サンプル4-5では、84g/m²であった。

【0057】表4から明らかなように、セパレータの比表面積が0.60m²/g～0.90m²/gの場合（目付重量が65g/m²～80g/m²の場合）には、自己放電特性がよくなった。一方、目付重量が60g/m²以下のセパレータを用いると、自己放電特性が悪くなった。また、各サンプルについて、水銀ポロシメータを用いて0.1μm～360μmの範囲で細孔分布測定を行った。その結果、体積基準のメディアン細孔直径が30μm以下のセパレータを用いた場合には、200サイク

ル後も自己放電特性が良好であることがわかった。

【0058】（実施例5）実施例5では、水素吸蔵合金の組成を変化させて角形のアルカリ蓄電池を作製した一例について説明する。

【0059】実施例5のアルカリ蓄電池では、正極および電解液に実施例1と同様のものを用いた。セパレータには、S/Cの値が 3.0×10^{-3} のスルホン化セパレータを用いた。

*

	水素吸蔵合金の組成	200サイクル後の自己放電率 (%)
サンプル5-1	$\text{MmNi}_{4.0}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.4}$	15
サンプル5-2	$\text{MmNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$	15
サンプル5-3	$\text{MmNi}_{4.1}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$	16
サンプル5-4	$\text{MmNi}_{3.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$	18
サンプル5-5	$\text{MmNi}_{3.95}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$	40
サンプル5-6	$\text{MmNi}_{4.2}\text{Al}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$	38

【0062】表5から明らかなように、水素吸蔵合金がマンガン(Mn)を含む場合には、サイクル後の自己放電率が低かった。また、水素吸蔵合金が、ミッシュメタル(Mm)とマンガンを1:B(ただし、 $0.2 \leq B \leq 0.5$ である)の組成比で含む場合には、自己放電率が特に低かった。

【0063】次に、セパレータの表面に析出する化合物を調べるため、以下の実験を行った。まず、サンプル5-1~5-6に用いた水素吸蔵合金と同一の組成の水素吸蔵合金粉末をセパレータに包み、65℃の電解液中に14日間浸漬し、その後、電解液からセパレータと合金粉末とを取り出して室温で14日間放置した。そして、電解液中に沈殿した粉末を集め、この粉末について、X線回折(XRD)、ICP発光分析、および粉末抵抗の測定を行った。その結果、サンプル5-5および5-6の水素吸蔵合金から析出した粉末では、オキシ水酸化コバルトのピークが観測された。一方、サンプル5-1~5-4の水素吸蔵合金から析出した粉末では、オキシ水酸化コバルトのピークが観測されなかった。この粉末は、マンガんとコバルトを含む化合物であることがわかったが、どのような化合物であるかは同定できなかった。

【0064】上記粉末について粉末抵抗を測定した結果、サンプル5-5および5-6の粉末は、サンプル5-1~5-4の粉末に比べて2桁大きい導電率を示すことが分かった。なお、セパレータ表面の析出物も、上記粉末と同様の化合物であると考えられる。したがって、水素吸蔵合金がマンガンを含むことによって、セパレータの表面に導電性が高いオキシ水酸化コバルトが析出することを抑制し、導電性がより低いマンガんとコバルト

*【0060】実施例5では、負極に用いる水素吸蔵合金の組成を変化させて複数のアルカリ蓄電池を作製した。そして、これらの電池について、実施例1と同様の方法で200サイクル後の自己放電率を測定した。測定結果を表5に示す。

【0061】

【表5】

との化合物を優先的に析出させることができると考えられる。

【0065】以上、本発明の実施の形態について例を挙げて説明したが、本発明は、上記実施の形態に限定されず本発明の技術的思想に基づき他の実施形態に適用することができる。

【0066】たとえば、上記実施形態では、角形のアルカリ蓄電池について図示したが、本発明のアルカリ蓄電池は角形に限定されず、円筒形などの他の形状であってもよい。

【0067】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の第1および第2のアルカリ蓄電池では、充放電サイクルを繰り返したあとにおいてもセパレータに十分に電解液が保持される。したがって、本発明の第1および第2のアルカリ蓄電池によれば、充放電サイクルを繰り返したあとでもセパレータ上に、オキシ水酸化コバルトなどの導電性化合物が析出することを抑制できるため、充放電サイクル後も自己放電特性が良好なアルカリ蓄電池が得られる。

【0068】また、本発明の第3のアルカリ蓄電池では、セパレータの表面に、マンガンを含む導電性が低い化合物が析出している。したがって、本発明の第3のアルカリ蓄電池によれば、充放電サイクル後も自己放電特性が良好なアルカリ蓄電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のアルカリ蓄電池について一例を示す一部分解斜視図である。

【図2】 図1に示したアルカリ蓄電池の一部断面図である。

【図3】 本発明のアルカリ蓄電池について他の一例を

(8)

特開2001-313066

14

13
示す一部分斜視図である。

【符号の説明】

10、20 アルカリ蓄電池

11 ケース

11a 蓋

12 電極群

* 12a セパレータ

12b 正極

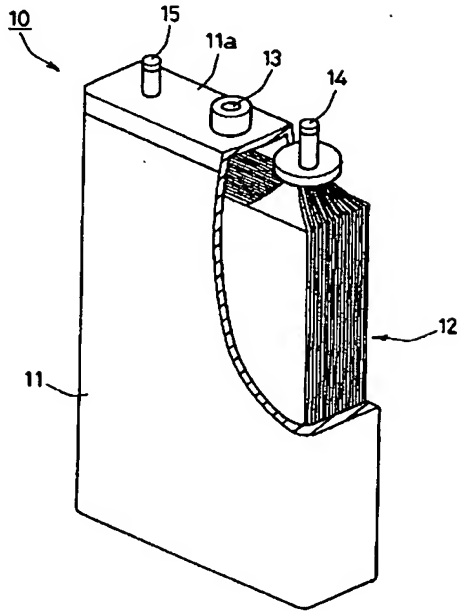
12c 負極

13 安全弁

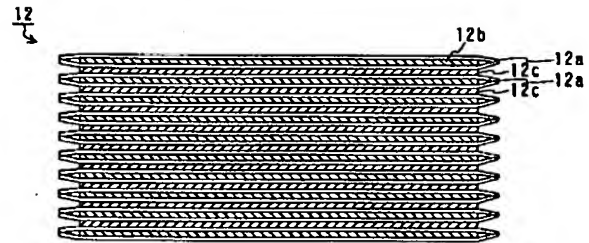
14 正極端子

* 15 負極端子

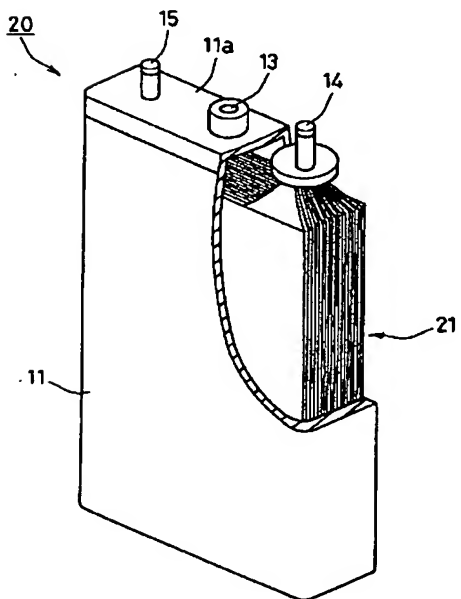
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 直人
静岡県湖西市境宿555番地 パナソニック
E V エナジー株式会社内
(72)発明者 谷口 明宏
静岡県湖西市境宿555番地 パナソニック
E V エナジー株式会社内
(72)発明者 生駒 宗久
静岡県湖西市境宿555番地 パナソニック
E V エナジー株式会社内

(72)発明者 高橋 泰博
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内
(72)発明者 伊東 隆
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内
Fターム(参考) 5H021 EE04 EE18 HH01
5H023 AA03 BB05
5H028 AA06 BB00 BB03 BB15 EE01
HH01 HH05

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-313066

(43)Date of publication of application : 09.11.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/28

H01M 2/16

H01M 2/36

(21)Application number : 2000-127377

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 27.04.2000

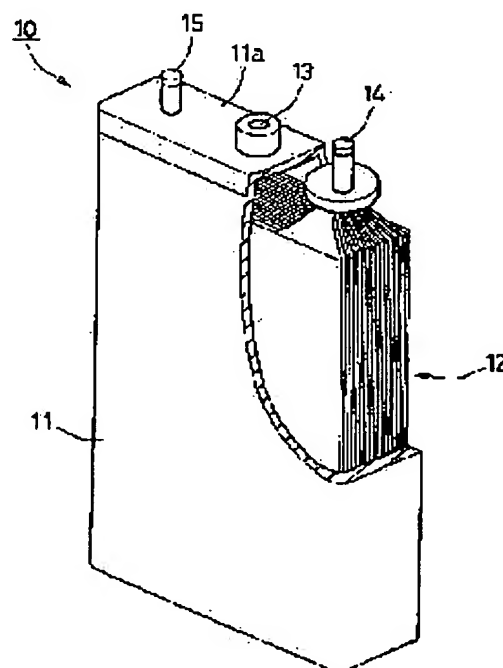
(72)Inventor : KOMORI KATSUNORI
SATO NAOTO
TANIGUCHI AKIHIRO
IKOMA MUNEHISA
TAKAHASHI YASUHIRO
ITO TAKASHI

(54) ALKALINE STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkaline storage battery having good self-discharge characteristics also after performing a charge/discharge cycle.

SOLUTION: A case 11 and an electrode group 12 enclosed in the case 11 are equipped, and a separator which is equipped in the electrode group 12 retains 15 mg/cm² or more of an electrolyte at least in the cell assembling.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The alkaline battery characterized by being an alkaline battery equipped with a case, and the positive electrode arranged in said case, a negative electrode, a separator and the electrolytic solution, and the amount of said electrolytic solution currently held at least at said separator at the time of cell assembly being two or more 15 mg/cm.

[Claim 2] The alkaline battery which is an alkaline battery equipped with a case, and the positive electrode arranged in said case, a negative electrode, a separator and the electrolytic solution, and is characterized by the gross area X of said separator (cm²) and amount [of said electrolytic solution] Y (mg) filling the relation of $Y/X \geq 20$ at least at the time of cell assembly.

[Claim 3] Said separator is an alkaline battery according to claim 1 or 2 with which it consists of sulfonated polypropylene and the sulfur atom and carbon atom in said separator fill the relation between (a sulphuric atomic number) / (carbonaceous atomic number) =A (however, $2.0 \times 10^{-3} \leq A \leq 5.5 \times 10^{-3}$).

[Claim 4] The alkaline battery according to claim 1 or 2 in which said electrolytic solution is poured by the vacuum pouring-in method.

[Claim 5] The alkaline battery according to claim 1 to 4 whose specific surface area of said separator is within the limits of g-0.9m²/[of 0.6m²/] g.

[Claim 6] Said separator is an alkaline battery according to claim 1 to 4 whose median pore diameter of volume criteria is 30 micrometers or less when measuring pore in 0.1 micrometers - 360 micrometers by the mercury porosimeter.

[Claim 7] The alkaline battery according to claim 1 to 4 whose eyes weight of said separator is 60 g/m²-85g/within the limits of m².

[Claim 8] The alkaline battery which is an alkaline battery equipped with a case, and the positive electrode arranged in said case, a negative electrode, a separator and the electrolytic solution, and is characterized by the compound which contains manganese on the front face of said separator depositing.

[Claim 9] For said hydrogen storing metal alloy, said negative electrode is an alkaline battery according to claim 8 which contains a misch metal and manganese by the presentation ratio of 1:B (however, it is $0.2 \leq B \leq 0.5$) including a hydrogen storing metal alloy.

[Claim 10] Said electrolytic solution is an alkaline battery containing manganese ion according to claim 8.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates, for example to the nickel hydrogen rechargeable battery using a hydrogen storing metal alloy especially about an alkaline battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the alkaline battery attracts attention as the power source of a portable device, a pocket device, etc., and a power source of an electric vehicle, a hybrid electric vehicle, etc., and high performance-ization is demanded. Especially a nickel hydrogen rechargeable battery equipped with the positive electrode which consists of an active material which made nickel hydroxide the subject, and the negative electrode which made the hydrogen storing metal alloy the charge of a principal member has high energy density, and it has spread quickly as a rechargeable battery excellent in dependability.

[0003] In the above-mentioned nickel hydrogen rechargeable battery, in order to raise the conductivity of positive active material, cobalt etc. is added by the positive electrode. Moreover, generally the hydrogen storing metal alloy containing cobalt is used for the negative-electrode active material. And the positive electrode and the negative electrode are insulated with the separator which consists of a nonwoven fabric.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the above-mentioned nickel hydrogen rechargeable battery, when the charge-and-discharge cycle was repeated, there was a problem that a self-discharge property worsened. When this invention persons inquired, the metal ion eluted from the positive electrode and the negative electrode deposited on the separator, electric conduction pass was formed, and the fact that this served as a cause of self-discharge property aggravation was newly found out. Furthermore, as a result of examining this phenomenon in a detail, while holding electrolytic solution with sufficient (1) separator, when the electrolytic solutions which (2) separators hold decreased in number to metal ions, such as cobalt eluted in the electrolytic solution, depositing on a positive electrode, it turned out that the metal ion eluted in the electrolytic solution becomes easy to deposit on a separator. Therefore, it is thought that a self-discharge property worsens because the electrolytic solutions which a separator holds decrease in number and electric conduction pass is formed on a separator when a charge-and-discharge cycle is repeated many times.

[0005] the above -- based on new knowledge, this invention aims to let a self-discharge property offer a good alkaline battery also even for charge-and-discharge cycle after.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the 1st alkaline battery of this invention It is an alkaline battery equipped with a case, and the positive electrode arranged in said case, a negative electrode, a separator and the electrolytic solution. It is characterized by the amount of the electrolytic solution currently held at least at the separator at the time of cell assembly (the period of a before [activation] is said after the electrolytic solution gets used to a separator after cell assembly) being two or more (namely, separator 1 cm 15mg or more per two) 15 mg/cm. In the 1st alkaline battery of the above, since there are many amounts of the electrolytic solution currently held at the separator, even if it repeats a charge-and-discharge cycle, liquid does not ** [a separator]. Therefore, since it can prevent that the conductive matter deposits on the surface of a separator according to the 1st alkaline battery of the above, an alkaline battery with a self-discharge property good [charge-and-discharge cycle after] is obtained.

[0007] Moreover, the 2nd alkaline battery of this invention is an alkaline battery equipped with a case, and the positive electrode arranged in said case, a negative electrode, a separator and the electrolytic solution, and is characterized by the gross area X of a separator (cm²) and amount [of the electrolytic solution] Y

(mg) filling the relation of $Y/X \geq 20$ at least at the time of cell assembly. In the 2nd alkaline battery of the above, since there are many amounts of the electrolytic solution, even if it repeats a charge-and-discharge cycle, liquid does not ** [a separator]. Therefore, according to the 2nd alkaline battery of the above, an alkaline battery with a self-discharge property good [charge-and-discharge cycle after] is obtained.

[0008] It is desirable that a separator consists of sulfonated polypropylene and the sulfur atom and carbon atom in a separator fill the relation between (a sulphuric atomic number) / (carbonaceous atomic number) = A (however, $2.0 \times 10^{-3} \leq A \leq 5.5 \times 10^{-3}$) with the 1st and 2nd alkaline batteries of the above. According to the above-mentioned configuration, since the solution retention of a separator becomes high especially, an alkaline battery with the especially good self-discharge property after a charge-and-discharge cycle is obtained.

[0009] It is desirable that the electrolytic solution is poured in by the vacuum pouring-in method in the 1st and 2nd alkaline batteries of the above. Since according to the above-mentioned configuration the liquid capacity of a separator becomes large and the electrolytic solution is held at homogeneity at a separator, an alkaline battery with an especially good self-discharge property is obtained. In addition, the approach of pouring in the electrolytic solution, where it made the inside of a cell case (battery case) into the vacuum beforehand and the air between the fiber of a separator is driven out in case the vacuum pouring-in method pours the electrolytic solution in (1) cell, (2) After pouring in the electrolytic solution in a cell case (battery case), the air which exists between the fiber of a separator etc. by making into a vacuum the environment where the cell case set is driven out, and when atmospheric-air disconnection of the environment is carried out, the approach of fully infiltrating the electrolytic solution into a separator is included.

[0010] It is desirable that the specific surface area of a separator is within the limits of $g-0.9m^2/[$ of $0.6m^2/]$ g in the 1st and 2nd alkaline batteries of the above.

[0011] Moreover, when a separator measures pore in 0.1 micrometers - 360 micrometers by the mercury porosimeter in the 1st and 2nd alkaline batteries of the above, it is desirable that the median pore diameter of volume criteria is 30 micrometers or less. Moreover, it is desirable that the eyes weight of a separator is within the limits of $60g/m^2$ - $85 g/m^2$ in the 1st and 2nd alkaline batteries of the above. Since the pass between the positive electrodes and negative electrodes which are formed of the fiber of a separator becomes long according to the above-mentioned configuration, it can prevent that the electric conduction pass with which a positive electrode to the negative electrode continued the conductive sludge is formed.

[0012] Moreover, the 3rd alkaline battery of this invention is an alkaline battery equipped with a case, and the positive electrode arranged in said case, a negative electrode, a separator and the electrolytic solution, and is characterized by the compound which contains manganese on the surface of a separator depositing. In the 3rd alkaline battery of the above, since conductivity serves as a low sludge when cobalt combines with manganese in case cobalt deposits on the surface of a separator, an alkaline battery with a self-discharge property good [charge-and-discharge cycle after] is obtained.

[0013] As for a negative electrode, in the 3rd alkaline battery of the above, it is desirable as a main component that a hydrogen storing metal alloy contains a misch metal and manganese at the presentation ratio of 1:B (however, it is $0.2 \leq B \leq 0.5$) including a hydrogen storing metal alloy. Since it can prevent that the matter with the high conductivity of oxy-cobalt hydroxide etc. deposits on the surface of a separator according to the above-mentioned configuration, an alkaline battery with the especially good self-discharge property after a charge-and-discharge cycle is obtained.

[0014] As for the electrolytic solution, in the 3rd alkaline battery of the above, it is desirable that manganese ion is included. Since it can prevent that the matter with the high conductivity of oxy-cobalt hydroxide etc. deposits on the surface of a separator according to the above-mentioned configuration, an alkaline battery with the especially good self-discharge property after a charge-and-discharge cycle is obtained.

[0015]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, it explains, referring to a drawing about the gestalt of operation of this invention.

[0016] (Operation gestalt 1) The operation gestalt 1 explains an example in the case of a square shape about the alkaline battery of this invention. About the alkaline battery 10 of the operation gestalt 1, the 1 partial-solution perspective view of an example is shown in drawing 1.

[0017] An alkaline battery 10 is equipped with the case 11 equipped with lid 11a, the electrode group 12 and the electrolytic solution (not shown) which have been arranged in a case 11, the relief valve 13 arranged at lid 11a, and the positive-electrode terminal 14 and the negative-electrode terminal 15 with reference to drawing 1.

[0018] The sectional view when cutting the electrode group 12 in the direction parallel to lid 11a is shown in

drawing 2 . The electrode group 12 is equipped with separator 12a (hatching is omitted), saccate positive-electrode 12b, and saccate negative-electrode 12c with reference to drawing 2 . And the laminating of two or more positive-electrode 12b inserted in separator 12a and the negative-electrode 12c is carried out by turns.

[0019] Positive-electrode 12b in the electrode group 12 is equipped with an active material base material and the positive active material supported by the active material base material. An active material base material can function also as a charge collector, for example, metal porous bodies, such as foaming nickel, a punching metal, etc. can be used for it. The active material containing nickel hydroxide and cobalt can be used for positive active material.

[0020] The electrolytic solution generally used to an alkaline battery can be used for the electrolytic solution of an alkaline battery 10. Specifically, the alkali water solution of the specific gravity 1.2-1.4 containing KOH can be used.

[0021] As for an alkaline battery 10, it is desirable that the electrolytic solution 20mg [per separator 1cm²] or more is included, and it is more desirable that the electrolytic solution 25mg or more is included. The amount of electrolytic-solution maintenance of a separator can be made high, and the electrolytic solution can be made to hold to a separator by using the vacuum pouring-in method in an alkaline battery 10 at abbreviation homogeneity.

[0022] The nonwoven fabric which consists of a synthetic fiber by which hydrophilization processing was carried out can be used for separator 12a. Specifically, a polyolefine system nonwoven fabric, an ethylene-vinylalcohol copolymer nonwoven fabric, etc. which gave the hydrophilic property by sulfonation, spreading of a surface active agent, etc. can be used as separator 12a. Especially the thing for which the sulfonated polypropylene nonwoven fabric is used for separator 12a especially is desirable, and it is desirable that the sulfur atoms and carbon atoms in separator 12a are especially (a sulphuric atomic number) / (carbonaceous atomic number) = A (however, $2.0 \times 10^{-3} \leq A \leq 5.5 \times 10^{-3}$). And separator 12a holds the two or more (namely, separator 1cm 15mg or more per two) 15 mg/cm electrolytic solution at least at the time of cell assembly (after the electrolytic solution gets used to a separator after cell assembly, the period of a before [activation] is said). Furthermore, as for separator 12a, it is more desirable to hold the electrolytic solution of 18 mg/cm² - 25 mg/cm² at the time of cell assembly.

[0023] Moreover, it is desirable to use for separator 12a the separator with which fiber was crowded. By using such a separator, also when the pass from a positive electrode to a negative electrode can be lengthened and the conductive matter deposits on a separator, it can control that the electric conduction pass which followed the negative electrode from the positive electrode is formed. As for separator 12a, specifically, it is desirable that specific surface area is 0.6m²/g-0.9m²/g. Moreover, when measuring pore in 0.1 micrometers - 360 micrometers by the mercury porosimeter, as for separator 12a, it is desirable that the median pore diameter of volume criteria is 30 micrometers or less. Moreover, as for separator 12a, it is desirable that eyes weight is 60 g/m² - 85 g/m².

[0024] What is generally used to an alkaline battery can be used for negative-electrode 12c, a case 11, and a relief valve 13. For example, the negative electrode which contains a hydrogen storing metal alloy, cadmium hydroxide, etc. as a negative-electrode component can be used for negative-electrode 12c.

[0025] In the alkaline battery 10 of the above-mentioned operation gestalt 1, since separator 12a holds the electrolytic solution of two or more [15mg //cm] at least at the time of cell assembly, sufficient electrolytic solution is held after a cycle at a separator. Therefore, in an alkaline battery 10, charge-and-discharge cycle after can control that conductive matter, such as oxy-cobalt hydroxide, deposits on separator 12a. For this reason, since it can control that the electric conduction pass from positive-electrode 12b to negative-electrode 12c is formed according to the alkaline battery 10, an alkaline battery with a self-discharge property good [charge-and-discharge cycle after] is obtained.

[0026] (Operation gestalt 2) The operation gestalt 2 explains other examples in the case of a square shape about the alkaline battery of this invention. In addition, the explanation which overlaps the alkaline battery 10 explained with the operation gestalt 1 is omitted.

[0027] As for the alkaline battery of the operation gestalt 2, the gross area X of separator 12a (cm²) and amount [of the electrolytic solution within a case] Y (mg) fill the relation of $Y/X \geq 20$ at least at the time of cell assembly. In addition, it is not limited especially about the amount of the electrolytic solution held at a separator.

[0028] According to the alkaline battery of the operation gestalt 2, since sufficient electrolytic solution is held after a cycle at a separator, an alkaline battery with a self-discharge property good [charge-and-discharge cycle after] is obtained.

[0029] (Operation gestalt 3) The operation gestalt 3 explains other examples about the alkaline battery of

this invention.

[0030] An alkaline battery 20 is equipped with the case 11 equipped with lid 11a, the electrode group 21 and the electrolytic solution (not shown) which have been arranged in a case 11, the relief valve 13 arranged at lid 11a, and the positive-electrode terminal 14 and the negative-electrode terminal 15 with reference to drawing 3. And the electrode group 21 has the structure where the laminating of two or more positive electrodes inserted in the saccate separator and two or more negative electrodes was carried out by turns like the electrode group 12 shown in drawing 2. About a case, a separator, and a positive electrode, the explanation which overlaps since it is the same as that of what was explained with the operation gestalt 1 is omitted.

[0031] In the alkaline battery 20, the compound (not shown) which contains manganese on the surface of a separator deposits.

[0032] The electrolytic solution of an alkaline battery 20 is an alkali water solution which dissolved KOH. And as for this electrolytic solution, it is desirable that manganese ion is included. Such manganese ion can be added by dissolving metal manganese and a manganese compound in the electrolytic solution.

[0033] The negative electrode of an alkaline battery 20 contains a hydrogen storing metal alloy as a main component. And as for the hydrogen storing metal alloy contained in this negative electrode, it is desirable that a misch metal (Mm) and manganese are included by the presentation ratio of 1:B (however, $0.2 \leq B \leq 0.5$).

[0034] In the above-mentioned alkaline battery 20, the compound which contains manganese on the surface of a separator deposits, and this compound has conductivity lower than oxy-cobalt hydroxide. Therefore, since it does not become high conductivity pass even if the pass which consists of metallic compounds to a negative electrode should be formed from a positive electrode, an alkaline battery with a good self-discharge property is obtained.

[0035]

[Example] Hereafter, this invention is further explained to a detail using an example.

[0036] (Example 1) An example 1 explains an example which produced the alkaline battery of a square shape as shown in drawing 1 using the separator with which whenever [sulfonation] differ.

[0037] First, after filling up foaming nickel with the positive-active-material paste containing the nickel hydroxide particle which dissolved cobalt, it dried and rolled out and the positive-electrode sheet was produced. And this positive-electrode sheet was cut and the positive electrode (positive-electrode 12b) was produced.

[0038] Next, after applying the negative-electrode paste containing a hydrogen storing metal alloy (a presentation is $\text{MmNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{aluminum}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$) to a punching metal (Fe/nickel plating), it dried and rolled out and the negative-electrode sheet was produced. And this negative-electrode sheet was cut and the negative electrode (negative-electrode 12c) was produced.

[0039] Two or more polypropylene separators with which whenever [sulfonation] differ were used for the separator (separator 12a). And the above-mentioned separator was made saccate, the laminating of two or more saccate separators with which the positive electrode was inserted into it and the positive electrode was inserted, and two or more negative electrodes was carried out, and the group of electrode (group of electrode 12) was produced. This group of electrode was inserted in the case (case 11). Then, after specific gravity poured in 20g of alkali electrolytic solutions which carried out 20 g/l dissolution of the lithium hydroxide into the potassium-hydroxide water solution which is 1.3, the case was obturated with the lid equipped with a relief valve. At this time, the positive-electrode terminal, the positive electrode, and a negative-electrode terminal and a negative electrode were connected with a lead. Thus, rated capacity produced the square shape alkaline battery of the example 1 which are 6.5Ah(s).

[0040] Thus, in the example 1, two or more cells were produced using the separator with which whenever [sulfonation] differ. And the cell at the time of cell assembly (after cell assembly before activation) was disassembled, and the amount of the electrolytic solution currently held at the separator was measured. After the amount of the electrolytic solution currently held disassembled the cell and measured the weight of a separator, it rinsed and dried the separator, measured weight again, and found it from the difference.

[0041] Moreover, the rate of self-discharge after 200 cycles was measured about each cell. The cycle trial made it 1 cycle to discharge until it charges by 13A (2C) for 30 minutes and cell voltage is set to 1V by 13A (2C). About the cell after 200 cycles, measurement of the rate of self-discharge is charged so that (1) SOC (State Of Charge) may become 60% (1h charges with the current value of 3.9A from a discharge condition). (2) It was left for one week at 45 degrees C, discharge capacity [when discharging with the current value of 2A] Y (Ah) was measured until (3) cell voltage was set to 1V, and it calculated by rate of (4) self-discharge

(%) = (3.9-Y) / formula of 6.5x100.

[0042] The relation between whenever [sulfonation / of a separator], and the amount of electrolytic-solution maintenance of the separator at the time of cell assembly and the rate of self-discharge after 200 cycles is shown in Table 1.

[0043]

[Table 1]

	S/C ($\times 10^{-3}$)	電池組立時のセパレータの電解液保持量 (mg/cm ²)	200サイクル後の自己放電率 (%)
サンプル1-1	1.6	12	23
サンプル1-2	2.0	15	15
サンプル1-3	2.5	17	15
サンプル1-4	3.0	19	13
サンプル1-5	3.5	19	12
サンプル1-6	4.0	18	15
サンプル1-7	4.5	18	15
サンプル1-8	5.0	17	16
サンプル1-9	5.5	18	16
サンプル1-10	6.0	16	19

[0044] Among Table 1, S/C is an index which shows whenever [sulfonation] and shows the value of (sulphuric atomic number)/(carbonaceous atomic number). [in a separator] When the value of S/C was 2.0×10^{-3} to 5.5×10^{-3} so that clearly from Table 1, it turned out that a self-discharge property is good. As for the self-discharge property, it was good that the value of S/C was especially 3.0×10^{-3} to 3.5×10^{-3} also in this. Moreover, it can prevent that a separator sulfonates too much and a nonwoven fabric becomes hard by making the value of S/C or less into 6.0×10^{-3} to three. Moreover, the amount of electrolytic-solution maintenance of a separator was understood that two or more 15 mg/cm is desirable from Table 1.

[0045] (Example 2) An example 2 explains an example which the amount of pouring in of the electrolytic solution was changed and produced the alkaline battery of a square shape.

[0046] In the alkaline battery of an example 2, the same positive electrode as an alkaline battery, the negative electrode, and the electrolytic solution of an example 1 were used. As for the separator, the value of S/C used the sulfonation separator (the gross area of the separator in a cell is 2600cm²) of 3.0×10^{-3} . And the rate of self-discharge after 200 cycles when changing the amount of pouring in of the electrolytic solution was measured. The rate of self-discharge was measured by the approach explained in the example 1, and the same approach. A measurement result is shown in Table 2.

[0047]

[Table 2]

	電解液の注液量 (g/セル)	セパレータ1cm ² あたりの注液量 (mg)	200サイクル後の自己放電率 (%)
サンプル2-1	6	10	32
サンプル2-2	8	12	30
サンプル2-3	10	16	25
サンプル2-4	12	20	19
サンプル2-5	15	25	17
サンプル2-6	20	33	14
サンプル2-7	25	41	14
サンプル2-8	30	50	14

[0048] The alkaline battery with the small rate of self-discharge after 200 cycles was obtained by setting the amount of pouring in per separator 1cm² to 20mg or more (preferably 30mg or more) so that clearly from Table 2.

[0049] (Example 3) An example 3 explains an example which changed the pouring-in approach and

produced the alkaline battery of a square shape.

[0050] In the alkaline battery of an example 3, the same positive electrode as an alkaline battery, the negative electrode, the separator, and the electrolytic solution of an example 2 were used. And as shown in Table 3, the pouring-in approach was changed, the 20g electrolytic solution was poured in, and the alkaline battery was produced. And after pouring in the electrolytic solution, the cell was disassembled and the amount of electrolytic-solution maintenance of a separator was measured. Furthermore, the rate of self-discharge after 200 cycles was measured about this cell. The rate of self-discharge was measured by the approach explained in the example 1, and the same approach. A measurement result is shown in Table 3.

[0051]

[Table 3]

	注液方法	電池組立時のセパレータの電解液保持量 (mg/cm ²)	200サイクル後の自己放電率 (%)
サンプル3-1	自然注液	7	30
サンプル3-2	還心注液	12	18
サンプル3-3	注液後真空引き	19	15
サンプル3-4	真空後注液	19	14

[0052] A separator can be soaked in homogeneity and the electrolytic solution can be made to fully permeate separator fiber by pouring in after after [pour] vacuum suction or a vacuum so that clearly from Table 3.

[0053] (Example 4) An example 4 explains an example which produced the alkaline battery of a square shape using the separator with which specific surface area differs.

[0054] In the alkaline battery of an example 4, the same positive electrode as an example 2, a negative electrode, and the electrolytic solution were used. 20g of electrolytic solutions was poured in one cel. The sulfonation separator (gross area 600cm² of a separator) with which specific surface area differs was used for the separator. And the alkaline battery was produced by the same approach as an example 1. About the produced alkaline battery, the rate of self-discharge after 200 cycles was measured by the same approach as an example 1. A measurement result is shown in Table 4.

[0055]

[Table 4]

	比表面積 (m ² /g)	200サイクル後の自己放電率 (%)
サンプル4-1	0.45	19
サンプル4-2	0.60	15
サンプル4-3	0.75	14
サンプル4-4	0.90	16
サンプル4-5	1.05	20

[0056] In addition, when the eyes weight of the separator used for each sample was measured, with the sample 4-1, it was 60 g/m², was 65 g/m² - 80 g/m² with the sample 4-2 to 4-4, and was 84 g/m² with the sample 4-5.

[0057] When the specific surface area of a separator was 0.60m²/g-0.90m²/g so that clearly from Table 4, the self-discharge property became good (when eyes weight is 65 g/m² - 80 g/m²). On the other hand, when eyes weight used the two or less 60 g/m separator, the self-discharge property worsened. Moreover, pore distribution measurement was performed in 0.1 micrometers - 360 micrometers about each sample using the mercury porosimeter. Consequently, when the median pore diameter of volume criteria used a separator 30 micrometers or less, 200 cycles after was found by that a self-discharge property is good.

[0058] (Example 5) An example 5 explains an example which the presentation of a hydrogen storing metal alloy was changed and produced the alkaline battery of a square shape.

[0059] In the alkaline battery of an example 5, the same thing as an example 1 was used for a positive electrode and the electrolytic solution. The value of S/C used the sulfonation separator of 3.0x10⁻³ for the separator.

[0060] In the example 5, the presentation of the hydrogen storing metal alloy used for a negative electrode

was changed, and two or more alkaline batteries were produced. And the rate of self-discharge after 200 cycles was measured by the same approach as an example 1 about these cells. A measurement result is shown in Table 5.

[0061]

[Table 5]

	水素吸蔵合金の組成	200サイクル後の自己放電率 (%)
サンプル5-1	$\text{MmNi}_{4.0}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.4}$	15
サンプル5-2	$\text{MmNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$	15
サンプル5-3	$\text{MmNi}_{4.1}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$	16
サンプル5-4	$\text{MmNi}_{3.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$	18
サンプル5-5	$\text{MmNi}_{3.95}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$	40
サンプル5-6	$\text{MmNi}_{4.2}\text{Al}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$	38

[0062] When a hydrogen storing metal alloy contained manganese (Mn) so that clearly from Table 5, the rate of self-discharge after a cycle was low. Moreover, especially when a hydrogen storing metal alloy contained a misch metal (Mm) and manganese by the presentation ratio of 1:B (however, it is $0.2 \leq B \leq 0.5$), the rate of self-discharge was low.

[0063] Next, the following experiments were conducted in order to investigate the compound which deposits on the surface of a separator. First, the hydrogen storing metal alloy powder of the same presentation as the hydrogen storing metal alloy used for the sample 5-1 to 5-6 was immersed in the separator for 14 days into a package and the 65-degree C electrolytic solution, and after that, a separator and alloy powder were picked out from the electrolytic solution, and it was left for 14 days at the room temperature. And the powder which precipitated in the electrolytic solution was collected and measurement of an X diffraction (XRD), ICP AEM, and powder resistance was performed about this powder. Consequently, the peak of oxy-cobalt hydroxide was observed with the powder which deposited from the sample 5-5 and the hydrogen storing metal alloy of 5-6. On the other hand, the peak of oxy-cobalt hydroxide was not observed with the powder which deposited from the hydrogen storing metal alloy of a sample 5-1 to 5-4. Although it turned out that it is a compound containing manganese and cobalt, what kind of compound it is was not able to identify this powder.

[0064] As a result of measuring powder resistance about the above-mentioned powder, it turned out that a sample 5-5 and the powder of 5-6 show conductivity large double figures compared with the powder of a sample 5-1 to 5-4. In addition, it is thought that the sludge on the front face of a separator is also the same compound as the above-mentioned powder. Therefore, when a hydrogen storing metal alloy contains manganese, it controls that oxy-cobalt hydroxide with high conductivity deposits on the surface of a separator, and conductivity is considered that it can deposit the compound of lower manganese and cobalt preferentially.

[0065] As mentioned above, although the example was given and explained about the gestalt of operation of this invention, this invention is not limited to the gestalt of the above-mentioned implementation, but can be applied to other operation gestalten based on the technical thought of this invention.

[0066] For example, although illustrated about the alkaline battery of a square shape with the above-mentioned operation gestalt, the alkaline battery of this invention may not be limited to a square shape, but may be other configurations, such as a cylindrical shape.

[0067]

[Effect of the Invention] As explained above, after repeating a charge-and-discharge cycle, with the 1st and 2nd alkaline batteries of this invention, the electrolytic solution is fully held at a separator. Therefore, since according to the 1st and 2nd alkaline batteries of this invention it can control that conductive compounds, such as oxy-cobalt hydroxide, deposit on a separator also after repeating a charge-and-discharge cycle, an alkaline battery with a self-discharge property good [charge-and-discharge cycle after] is obtained.

[0068] Moreover, in the 3rd alkaline battery of this invention, the compound with the conductivity containing manganese low on the surface of a separator deposits. Therefore, according to the 3rd alkaline

battery of this invention, an alkaline battery with a self-discharge property good [charge-and-discharge cycle after] is obtained.

[Translation done.]

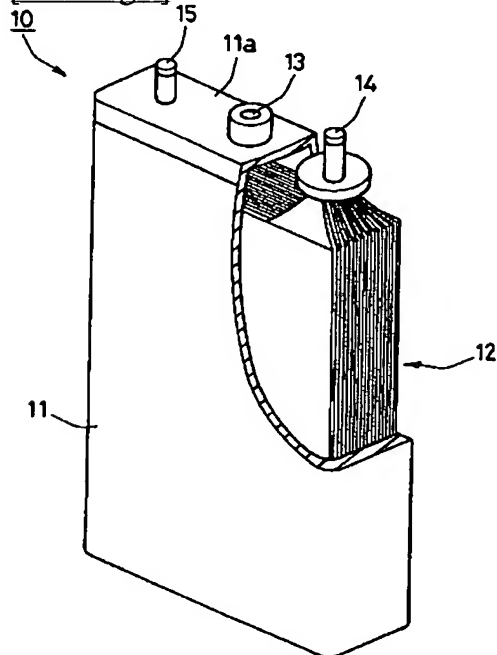
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

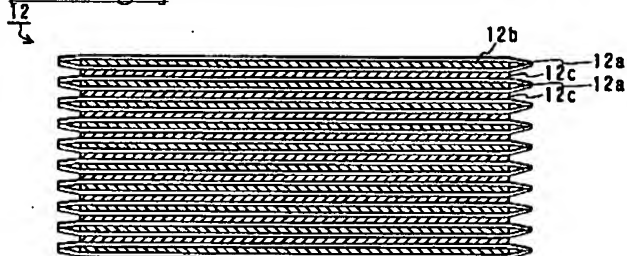
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

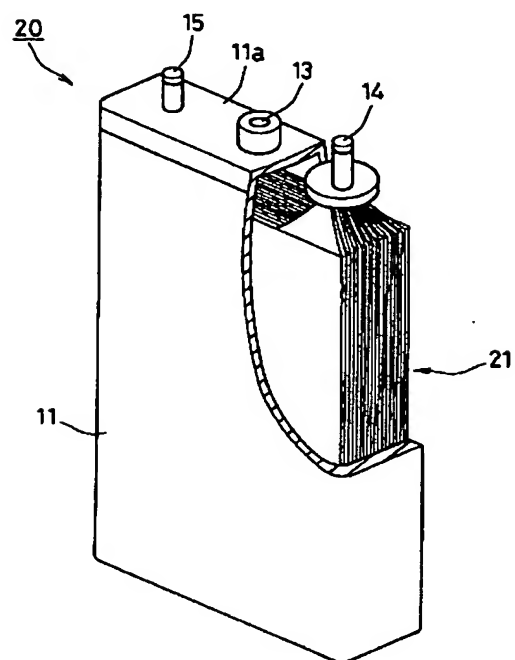
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.